

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-145395

(43)Date of publication of application : 13.11.1979

(51)Int.Cl.

C01B 25/10
B01J 21/02
B01J 21/12
B01J 23/14
B01J 27/04
B01J 27/10
B01J 31/04
B01J 31/16

(21)Application number : 53-053380

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.05.1978

(72)Inventor : KINOSHITA TSUKURU
OGATA YUZURU
SUZUE MASAYOSHI

(54) PHOSPHAZEN OLIGOMER PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: NH_4Cl and catalyst are dispersed into chlorination-inactive solvent and heated, into which PCl_3 and Cl_2 gas are introduced in equal molar ratio, and formed PCl_5 and NH_4Cl are reacted to produce phosphazen in high yield.

CONSTITUTION: NH_4Cl , and one or more of metal oxides, metal chlorides, metals, metal complexes are introduced into chlorination-inactive organic solvent such as C_2Cl_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ and the mixture is heated to 100 to 200° C. Maintaining this temperature, equal moles of PCl_3 and Cl_2 are dropped or introduced at the same time. Whereby formed PCl_5 is sequentially reacted with NH_4Cl to form phosphazen oligomer. After Cl_2 is supplied, the reaction is continued by refluxing for about 1 to 3 hours to complete synthesis. The yield is 93 to 99% for supplied P.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫公開特許公報 (A)

昭54—145395

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開	昭和54年(1979)11月13日
C 01 B 25/10		15 E 1	7508—4G		
B 01 J 21/02		13(9) G 1	6703—4G	発明の数	1
B 01 J 21/12		13(9) G 42	6703—4G	審査請求	未請求
B 01 J 23/14			7624—4G		
B 01 J 27/04			7059—4G		(全 7 頁)
B 01 J 27/10			7059—4G		
B 01 J 31/04			7059—4G		
B 01 J 31/16			7059—4G		

⑭ホスファゼンオリゴマーの製造法

徳島市川内町加賀須野463 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

⑮特 願 昭53—53380

⑯発 明 者 鈴江正義

⑰出 願 昭53(1978)5月4日

徳島市川内町加賀須野463 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

⑱発 明 者 木下造

⑲出 願 人 大塚化学薬品株式会社

徳島市川内町加賀須野463 大

大阪市東区豊後町10

塚化学薬品株式会社徳島工場内

同

尾形譲

⑳代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

明 細 書

1 発明の名称

ホスファゼンオリゴマーの製造法

2 特許請求の範囲

1 塩素化に不活性な有機溶媒中に塩化アンモニウムおよび反応触媒を仕込み、100～200℃に加熱した混合分散液に三塩化リンを0.5～8000 μ /分の滴下速度で滴下し、かつ該三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように塩素ガスを0.26～4136 μ /分の供給速度で前記三塩化リンの滴下とともに前記分散液に供給せしめて該分散液中に順次五塩化リンを生成させ、該五塩化リンを前記塩化アンモニウムと反応させることを特徴とするホスファゼンオリゴマーの製造法。

2 塩化アンモニウムが粒径100～150 μ の粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 反応触媒が金属酸化物、金属塩化物、金属、粘土鉱物、金属硫化物、金属有機塩、金属錯体、金属水酸化物、有機金属、金属過酸化物、金属塩もしくはそのアンモニア錯塩の1種または2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

4 金属酸化物、金属塩化物、金属、金属硫化物、金属有機塩、金属錯体、有機金属、金属過酸化物および金属塩またはそのアンモニア錯塩を構成する金属がアルカリ土類金属、遷移金属または周期表第3、4、5、6族に属する金属であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5 金属水酸化物を構成する金属がカルシウムを除くアルカリ土類金属、遷移金属または周期表第3、4、5、6族に属する金属であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

6 塩素化に不活性な有機溶媒がテトラクロロエチレン、テトラクロロエタン、モノクロロ

ベンゼン、ジクロロベンゼン、キシレンまたはニトロベンゼンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

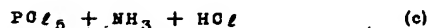
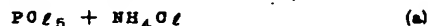
本発明はホスファゼンオリゴマーの製造法に関する。さらに詳しくは、塩素化に不活性な有機溶媒中に塩化アンモニウムおよび反応触媒を仕込み、100～200℃に加熱した塩化アンモニウムの分散液に三塩化リンを0.5～8000g/分の滴下速度で滴下し、かつ該三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように塩素ガスを0.26～4136g/分の供給速度で前記三塩化リンの滴下とともに前記分散液に供給せしめて該分散液に順次五塩化リンを生成させ、該五塩化リンを前記塩化アンモニウムと反応させることにより、ホスファゼンオリゴマーが高収率でえられる改良されたホスファゼンオリゴマーの製造法に関する。

ホスファゼンオリゴマーは一般に「無機ゴム」

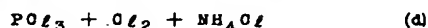
と称せられるホスファゼンポリマーの製造原料としてよく知られている。ホスファゼンポリマーの各種誘導体はプラスチック、ゴム、可塑剤、肥料などとしてその用途はきわめて広範である。とくに、ホスファゼンポリマーを用いてなるプラスチックは近年大きな社会問題となつてゐるプラスチックの難燃化や不燃化という点できわめて顕著な特徴を有しているために、その工業化が強く望まれている。

ホスファゼンオリゴマーは1834年にリービヒがチツ化リンアミド $\text{NP}(\text{NH}_2)_2$ を合成する目的で塩化アンモニウムと五塩化リンとを反応させたときに副生成物として見出された化合物である。その後ホスファゼンオリゴマーに関して多くの研究がなされたが、現在までにあきらかになつてゐるホスファゼンオリゴマーの代表的合成方法はつぎのごとくである。

(A) 五塩化リンを用いる方法



(B) 三塩化リンを用いる方法



(C) 白リンを用いる方法



(D) チツ化リンを用いる方法



これら(A)～(D)の代表的な合成法において、(D)の(g)法および(h)法はいずれも爆発などの危険性がきわめて高いために工業化には適していない。

現在までもつとも多く研究がなされた合成方法は、(A)の(a)法の五塩化リンと塩化アンモニウムとを用いる合成方法である。かかる(A)の(a)法としては、大別して2種類の合成方法が知られている。その一つは反応当初から五塩化リンと塩化アンモニウムとをモル比で1:1.0～2.0の範囲で反応容器中に仕込み、用いる有機

溶媒の沸点にて還流下で15～30時間反応せしめる方法であり、もう一つは塩化アンモニウムを有機溶媒に加えてえた塩化アンモニウム分散液に、あらかじめ前記有機溶媒と同じ有機溶媒に溶解させた五塩化リンの溶液を少量ずつ滴下して合成を完結させる方法である。後者の方法はホスファゼンオリゴマー、とくにホスファゼンポリマーの合成に必要な3量体および4量体を合成する際にえられる不可避な副生成物である5～11量体の大環状化合物および直鎖状化合物 $(\text{NPOCl}_2)_n \cdot \text{POCl}_3$ が生成するのを少なくするための改良方法である。

前者の方法については多くの研究がなされているが、いずれのばあいもホスファゼンオリゴマーの収率が30～40%と低く、工業化のための有効な製造方法とはなりえない。また後者の方法は前者の方法の低収率を改善したものであり、ホスファゼンオリゴマーの収率は50～60%と改善されるが、反応に際してあらかじめ五塩化リンを有機溶媒に80～90℃の温度で溶解させる

必要があり、さらにえられた五塩化リン溶液を滴下するに際して五塩化リン溶液の滴下径路をすべて前記温度条件下に伴つ必要がある。そのため後者の合成方法も工業化のうえから充分に満足しうる方法ではない。

(A)の(b)法は NH_3 ガス導入管の閉塞および NH_3 ガス流量調節の困難さに加えて、さらにホスファゼンオリゴマーの収率が約20~30%と低いなどのために工業化のための有効な製造方法とはいえない。

(A)の(c)法は、反応に先立つてまず有機溶媒中にアンモニアガスおよび塩化水素ガスを送り込んで塩化アンモニウムを合成し、ついで五塩化リンを加えてホスファゼンオリゴマーを合成する方法であり、その目的とするところは前記オリゴマーの収率を高め、かつ反応時間を短縮させるために塩化アンモニウムの粒子を極力小さくすることにあるが、そのためにあらかじめ塩化アンモニウムを合成するのに必要な温度は、塩化アンモニウムの生成反応が発熱反応である

ことおよび塩化アンモニウムの粒子径の増大を防ぐために80℃以下であることが好ましく、そのため反応装置には冷却装置を必要とする。したがってかかる(c)法によつてホスファゼンモノマーを合成するばあいには冷却と加熱との相反する2段階の熱的操作を行なう必要があり、工業化に有用な方法とはいえない。

(B)の(c)法は前記(A)の(b)法と同様にアンモニアガス導入管の閉塞が生じるために、工業化に有用な方法とはいえない。

(B)の(d)法は、従来検討されてきた方法がいずれもあらかじめ三塩化リンを反応液中に仕込んでおく方法であり、かかる方法においては三塩化リンの沸点が約75℃と低いために反応温度である100℃以上にまで反応液の温度を昇温させることが困難であり、そのため反応の開始がスムーズに行ないえない。

また(c)の(e)法のばあいも、前記(B)の(c)法と同様にアンモニアガスを吹き込むことによる問題が生ずる。

しかるに本発明者らは叙上の欠点を排除すべく鋭意研究を重ねた結果、塩素化に不活性な有機溶媒中に塩化アンモニウムおよび反応触媒を仕込み、100~200℃に加熱した混合分散液に三塩化リンを0.5~8000 μ /分の滴下速度で滴下し、かつ該三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように塩素ガスを0.26~4136 μ /分の供給速度で前記三塩化リンの滴下とともに前記分散液に供給せしめて該分散液中に順次五塩化リンを生成させ、該五塩化リンを前記塩化アンモニウムと反応させるときは、叙上の欠点を排除し、かつ製造時間の短縮化および反応生成物である結晶性ホスファゼンオリゴマーの高収率化を達成しうるというまったく新たな事実を見出し、本発明を完成するにいたつた。

かかる本発明の方法においては、反応系中の三塩化リン濃度および該三塩化リンと塩素ガスとから生成される五塩化リンの濃度が過剰にならないように、三塩化リンを塩化アンモニウムと反応触媒との混合分散液に順次滴下し、かつ

その滴下速度に対応した供給速度で塩素ガスを前記分散液に供給せしめて五塩化リンを順次生成せしめるときは、反応系中の五塩化リンの濃度が適量となり、結晶性ホスファゼンオリゴマーの量体および4量体がきわめて高収率でえられ、かつ副生成物である線状ホスファゼンオリゴマーおよび大環状ホスファゼンオリゴマーの生成量が減少せられるというきわめて顕著な効果を奏する。

かかる本発明の方法において用いられる反応触媒としては、金属酸化物、金属塩化物、金属、粘土鉱物、金属硫化物、金属有機塩、金属錯体、金属水酸化物、金属過酸化物、有機金属、金属塩もしくはそのアンモニア錯塩の1種または2種以上があげられる。

前記塩素化に不活性な有機溶媒としては、たとえばテトラクロルエチレン、テトラクロルエタン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、キシレン、ニトロベンゼンなどがあげられるが、とりわけモノクロルベンゼンを用いるのが好ま

しい。塩化アンモニウム分散液に加えられる前記反応触媒としては、たとえばアルカリ土類金属、遷移金属または周期表第3、4、5、6族に属する金属から構成される金属酸化物、金属塩化物、金属、金属硫化物、金属有機塩、金属錯体、金属水酸化物、金属過酸化物、有機金属または金属塩もしくはそのアンモニア錯塩が用いられるが、その際金属水酸化物は該金属水酸化物を構成する前記各金属のうちアルカリ土類金属に属するカルシウムが除かれる。前記金属酸化物としてはたとえば MgO 、 CaO 、 ZnO 、 TiO_2 、 CoO 、 B_2O_3 、 SnO 、 SO_2 など、金属塩化物としてはたとえば $MgCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ など、金属硫化物としてはたとえば BaS 、 CaS 、 ZnS など、金属有機塩としてはたとえば $Ba(OH_3COO)_2$ 、 $Mg(O_{16}H_{35}O_2)_2$ 、 $Zn(O_{16}H_{35}O_2)_2$ など、金属錯体としてはたとえばマグネシウムアセチルアセトナト ($Mg(O_5H_7O_2)_2$)、亜鉛アセチルアセトナト ($Zn(O_5H_7O_2)_2$) など、金属水酸化物としてはたとえば $Mg(OH)_2$ 、 $Co(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ など、金属過酸化物としてはたとえば ZnO_2 、 CoO_2 、 MgO_2 など、有

機金属としてはたとえば $(O_2H_5)_2Zn$ 、 $(O_2H_5)_2Mg$ などがそれぞれあげられる。

また本発明において用いられる他の触媒としては、たとえばベントナイトなどの粘土鉱物があげられる。さらに本発明の方法においては、反応触媒として、たとえばトリニトラトリアンミンコバルト(II)のごとき Co 、 Ni 、 Zn 、 Al などの硫酸塩、硝酸塩もしくはリン酸塩である金属塩またはそのアンモニア錯塩が好適に使用される。

それら反応触媒の塩化アンモニウム分散液への添加量は三塩化リンに対して0.1～10%（重量%、以下同様）の範囲にあるのが好ましい。

かくしてえられる塩化アンモニウムと前記反応触媒との混合分散液への三塩化リンの滴下速度は0.5～8000 μ /分の範囲にあるのが好ましい。滴下速度がかかる範囲より大なるときは副生成物の生成割合が多くなり、また小なるときは製造時間の短縮化のうえからいずれも好ましくない。三塩化リンの滴下量は反応容器中に仕込ま

れる有機溶媒量および塩化アンモニウム量により決定される。すなわち有機溶媒は三塩化リン1部（重量部、以下同様）に対して0.1～10倍容量、より好ましくは5～6倍容量とされる。また三塩化リンの総滴下量と塩化アンモニウムとのモル比は1:0.8～10、より好ましくは1:1.5とされる。本発明に用いられる塩化アンモニウムは粒径が約100～150 μ の粉末状であるのが、生成した五塩化リンとの反応をすみやかに行なわせるうえで好ましい。なおリン成分として三塩化リンを用いるときは、該三塩化リンが液体であるために取扱いがきわめて便利であり、また有機溶媒に対する仕込み量を増加させることによつて生産性が向上せられるという利点を有する。

かかる三塩化リンの滴下とともに、混合分散液に供給される塩素ガスは、その供給速度が前記三塩化リンの滴下速度に対応し、前記混合分散液中で順次五塩化リンを生成せしめることが必要とされる。そのため塩素ガスの供給速度は

前記三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように0.26～4136 μ /分とされる。なお本発明においては、リン成分として白リンを用い、該白リンを塩素ガスとともに前記分散液に供給して三塩化リンを経て五塩化リンを生成せしめるとくしてもよい。

つぎに本発明の方法によつてホスファゼンオリゴマーを合成する反応順序を説明する。

還流冷却器、温度計、攪拌機、ガス吹込管および三塩化リン滴下器を設けたフラスコに塩素化に不活性な有機溶媒、塩化アンモニウムおよび反応触媒を仕込んでなる混合分散液を温度100～200 $^{\circ}C$ に加熱し、同温度を保ちながら三塩化リンを所定の滴下速度で順次滴下するとともに、該滴下速度に対応する所定の供給速度で塩素ガスを供給する。塩素ガスの供給後、さらに約1～3時間還流を行なつてホスファゼンオリゴマーの合成反応を完結する。かくして、仕込んだリンに対して93～99%の収率で反応生成物がえられる。

反応生成物は従来公知の方法により、石油エーテルにより石油エーテル可溶性成分と不溶性成分とに分け、石油エーテル可溶性成分は石油エーテルをあらかじめ留去したのち、吸引濾過によりオイル状成分である大環状化合物5~11量体を濾別することにより、結晶性成分であるホスファゼンオリゴマーの3量体および4量体が高収率でえられる。

つぎに実施例および比較例をあけて本発明の方法を説明する。

実施例 1

還流冷却器、温度計、攪拌機および三塩化リン滴下器を設けた1ℓフラスコにモノクロルベンゼン500ml、塩化アンモニウム36.5g(0.68モル)および酸化亜鉛0.5gを仕込んで混合分散液をえた。該分散液を温度130℃に加熱し、還流下で三塩化リン85.1gを0.89g/分の速度で96分間にわたって滴下するとともに、同時に塩素ガス45.4gを0.47g/分の速度で96分間にわたって供給した。三塩化リンおよび塩素ガスの供給後、

生成物の収率は90.0%であり、石油エーテル不溶性成分である線状ホスファゼンオリゴマーは55%であり、結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は85.0:15.0であつた。

実施例 2

触媒として塩化アルミニウム0.85gを用い、かつ全反応時間を3時間としたほかは実施例1と同様にして反応生成物を97.2%の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶性成分は15.3%であり、また石油エーテル可溶性成分中の3および4量体の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は95.5:4.5であつた。

実施例 3

触媒として酸化スズ0.85gを用い、かつ全反応時間を3時間としたほかは実施例1と同様にして反応生成物を98.0%の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶性成分は3.5%であり、石油エーテル可溶性成分中の結晶性ホスファゼン

さらに144分間還流(132℃)を行なつて反応を完結した。

ついて吸引濾過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、濾液を10~20mmHgの減圧下にて温度30~40℃でモノクロルベンゼンを留去して反応生成物70.4gをえた。該反応生成物の三塩化リンを基準とした収率は98.1%であつた。このものを常法により分取した結果、反応生成物中の石油エーテル不溶性成分である線状ホスファゼンオリゴマーは3.0%であり、石油エーテル可溶性成分中の3および4量体の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は94.5:5.5であつた。

比較例 1

還流冷却器、温度計、攪拌機およびガス吹込み管を設けた1ℓの4つ口フラスコにモノクロルベンゼン500ml、五塩化リン85.1g(0.62モル)および塩化アンモニウム36.5g(0.68モル)を仕込んで混合液をえた。該混合液を還流下(132℃)で5時間反応させた。えられた反応生

オリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は95.0:5.0であつた。

実施例 4

触媒としてアルミニウム粉末0.2gを用い、かつ全反応時間を3時間としたほかは実施例1と同様にして反応生成物を96.5%の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶性成分は12.7%であり、石油エーテル可溶性成分中の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は91.5:8.5であつた。

実施例 5

触媒として粘土鉱物であるベントナイト0.85gを用い、かつ全反応時間を3時間としたほかは実施例1と同様にして反応生成物を97.3%の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶性成分は10.6%であり、石油エーテル可溶性成分中の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は86.3:13.7であつた。

実施例 6

触媒として酸化亜鉛 0.5g を用い、かつ全反応時間を 3 時間とした場合は実施例 1 と同様にして反応生成物を 97.5% の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶成分は 2.5% であり、石油エーテル可溶成分中の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は 94.0:6.0 であった。

実施例 7

触媒としてステアリン酸マグネシウム 1.5g を用い、かつ全反応時間を 3 時間とした場合は実施例 1 と同様にして反応生成物を 96.0% の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶成分は 1.8% であり、石油エーテル可溶成分中の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は 91.2:8.8 であった。

実施例 8

触媒として亜鉛アセチルアセトネート 1.5g を用い、かつ全反応時間を 3 時間とした場合は実施例 1 と同様にして反応生成物を 95.5% の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶成分は

2.3% であり、石油エーテル可溶成分中の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は 92.6:7.4 であった。

実施例 9

触媒として酸化亜鉛 0.5g を用い、全反応時間を 3 時間とした場合は実施例 1 と同様にして反応生成物を 97.2% の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶成分は 1.3% であり、石油エーテル可溶成分中の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は 93.1:6.9 であった。

実施例 10

触媒としてトリニトラトリアンミンコバルト (III) 1.5g を用い、かつ反応時間を 3 時間とした場合は実施例 1 と同様にして反応生成物を 96.1% の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶成分は 4.5% であり、石油エーテル可溶成分中の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は 91.5:8.5 であった。

実施例 11

触媒として二酸化亜鉛 0.5g を用いた場合は、実施例 7 と同様にして反応生成物を 95.1% の収率でえた。反応生成物中の石油エーテル不溶成分は 1.3% であり、可溶成分中の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は 85.7:14.3 であった。

特許出願人 大塚化学薬品株式会社

代理人 弁理士 朝日奈宗太

手続補正書 (自発)

昭和 53 年 7 月 8 日

特許庁長官 服谷 善二 殿

1 事件の表示

昭和 53 年特許願第 53380 号

2 発明の名称

ホスファゼンオリゴマーの製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 オオサカシヒガシクブゴマチ
大阪市東区豊後町 10
名称 オオツカカガクヤクシン
大塚化学薬品株式会社
代表者 オオツカ イサオ
大塚 公

4 代理人 〒530

住所 大阪市北区東天満 1 丁目 10 の 14 新千代田ビル
氏名 (6522) 弁理士 朝日奈宗太

電話 (06) 351-3014 (代)

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙「補正された特許請求の範囲」のとおり補正する。
- (2) 明細書3頁下から11～10行および9頁5行においてそれぞれ「0.5～8000 $\frac{\text{g}}{\text{分}}$ の滴下速度で」とあるのをいずれも削除する。
- (3) 同11頁12行の「 SnO 、 SO_2 など」を「 SnO など」と補正する。
- (4) 同11頁16～17行の「マグネシウムアセチルアセトナト」を「マグネシウムアセチルアセトネート」と補正する。
- (5) 同11頁17～18行の「亜鉛アセチルアセトナト」を「亜鉛アセチル^{アセト}ネート」と補正する。
- (6) 同12頁16行の「0.5～8000 $\frac{\text{g}}{\text{分}}$ ……好ましい」を「0.07～0.003モル/分 好ましくは0.02～0.006モル/分の範囲である」と補正す

補正された特許請求の範囲

- 「1 塩素化に不活性な有機溶媒中に塩化アンモニウムおよび反応触媒を仕込み、100～200℃に加熱した混合分散液に三塩化リンを滴下し、かつ該三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように塩素ガスを前記三塩化リンの滴下とともに前記分散液に供給せしめて該分散液中に順次五塩化リンを生成させ、該五塩化リンを前記塩化アンモニウムと反応させることを特徴とするホスファゼンオリゴマーの製造法。
- 2 反応触媒が金属酸化物、金属塩化物、金属、粘土鉱物、金属硫化物、金属有機塩、金属錯体、金属水酸化物、有機金属、金属過酸化物、金属塩もしくはそのアンモニア錯塩の1種または2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 金属酸化物、金属塩化物、金属、金属硫化物、金属有機塩、金属錯体、有機金属、

る。

- (7) 同13頁7～8行の「塩化アンモニウム ……粉末状」を「塩化アンモニウムの粒径はとくに限定されないが、粒径が細粒」と補正する。
- (8) 同14頁2行の「0.26～4156 $\frac{\text{g}}{\text{分}}$ とされる」を「供給される」と補正する。
- (9) 同15頁17行の「0.98 $\frac{\text{g}}{\text{分}}$ の速度で」を削除する。
- (10) 同13頁下から2行の「0.47 $\frac{\text{g}}{\text{分}}$ の速度で」を削除する。
- (11) 同16頁17行の「五塩化リン85.1 $\frac{\text{g}}{\text{分}}$ 」を「五塩化リン129.1 $\frac{\text{g}}{\text{分}}$ 」と補正する。

7 添付書類の目録

- (1) 補正された特許請求の範囲 1 通

金属過酸化物および金属塩またはそのアンモニア錯塩を構成する金属がアルカリ土類金属、遷移金属または周期表第3、4、5、6族に属する金属であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

- 4 金属水酸化物を構成する金属がカルシウムを除くアルカリ土類金属または周期表第3、4、5、6族に属する金属であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。

- 5 塩素化に不活性な有機溶媒がテトラクロルエチレン、テトラクロルエタン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、キシレンまたはニトロベンゼンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。」

以上